



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>B01D 53/86</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/48715</b> (43) Date de publication internationale: 24 août 2000 (24.08.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00367</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 février 2000 (15.02.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/01999 18 février 1999 (18.02.99) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): GRANDE-PAROISSE S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(71) Déposant (US seulement): NEVEU, Geneviève (représentante légal de l'inventeur décédé) [FR/FR]; Résidence Défense 2000, 23, rue Louis Pouey, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeur: NEVEU, Bernard (décédé).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DELAHAY, Gérard [FR/FR]; 414, rue de l'Aiguelongue, F-34090 Montpellier (FR). MAUVEZIN, Mathias [FR/FR]; 204, rue Emile Littré, F-34000 Montpellier (FR). COQ, Bernard [FR/FR]; 98, rue du Bosc, F-34980 Montpellier (FR).</p>	<p>(74) Mandataire: OHRESSER, François; ELF Atochem S.A., 4/8, cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR SIMULTANEOUSLY ABATING NITRIC OXIDES AND NITROUS OXIDES IN GASES CONTAINING THEM</p> <p>(54) Titre: PROCÉDE POUR ABATTRE SIMULTANÉMENT LES OXYDES NITRIQUES ET LE PROTOXYDE D'AZOTE DANS LES GAZ QUI EN CONTIENNENT</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for purifying flue gases before they are released into the atmosphere of their nitrogen oxides N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> by reaction with ammonia by causing them to circulate at temperatures between 200 and 600 °C on a catalyst based on beta-zeolite loaded with iron. The invention is particularly useful for treating tail gases from factories producing nitric acid.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>On peut épurer des gaz industriels avant leur rejet à l'atmosphère de leurs oxydes d'azote N<sub>2</sub>O et NO<sub>x</sub> par réaction avec l'ammoniac en les faisant circuler à des températures de 200-600 °C sur un catalyseur à base de zéolithe bêta chargée de fer. Le procédé s'applique notamment au traitement des gaz de queue des ateliers de production d'acide nitrique.</p>		

# UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**PROCEDE POUR ABATTRE SIMULTANEMENT LES OXYDES NITRIQUES ET LE  
PROTOXYDE D'AZOTE DANS LES GAZ QUI EN CONTIENNENT**

La présente invention appartient au domaine de la protection de l'environnement. Elle concerne l'épuration des gaz industriels avant leur rejet à l'atmosphère. Plus  
5 précisément, elle a trait au traitement des gaz de queue des effluents gazeux issus des ateliers de fabrication de l'acide nitrique qui contiennent usuellement, outre de l'oxygène à raison de 1,5 à 5 %, de 0,5 % à 5 % d'eau, de 50 à 6000 ppmv d'oxydes nitriques et de 500 à 1500 ppmv de  $N_2O$ , et dont la température est généralement inférieure à 400°C.

Les oxydes nitriques  $NO_x$ , qui comprennent  $NO$  et  $NO_2$ , sont des gaz polluants,  
10 principalement en raison de leur action corrosive. Ils sont pour une large part à l'origine des pluies acides. Dans la synthèse de l'acide nitrique, ce sont ces gaz que l'on produit par oxydation de l'ammoniac par l'oxygène sur platine à haute température. Ils sont retenus dans les tours d'absorption pour y être transformés en acide nitrique. Il en échappe dans les gaz de queue, d'où l'on sait les éliminer à un niveau convenable par réduction  
15 catalytique par l'ammoniac: c'est le procédé dit SCR (mis pour selective catalytic reduction), qui est mis en oeuvre grâce à des catalyseurs zéolithiques. Un brevet européen (EP-B-0393917, Engelhard Corporation) révèle que la zéolithe bêta associée au fer comme promoteur, est un catalyseur efficace pour la réduction sélective des  $NO_x$  par l'ammoniac; il ne fait aucune référence au protoxyde d'azote.

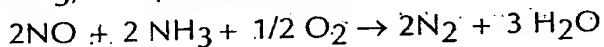
20 Le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux, de formule  $N_2O$ , est également produit lors de l'oxydation de l'ammoniac par l'oxygène de l'air à haute température, et il s'en produit aussi lors de la destruction SCR des oxydes nitriques. Pendant longtemps, on ne s'était guère préoccupé de l'éliminer avant rejet à l'atmosphère jusqu'à ce qu'on ait pris conscience que c'était un gaz à fort effet de serre. Le brevet japonais JP 08057262  
25 (Babcock Hitachi) préconise l'utilisation de la bêta-fer pour abattre le protoxyde d'azote par réduction par l'ammoniac. L'inventeur ne fait pas référence aux oxydes  $NO_x$ .

L'utilisation d'une série de pots catalytiques sur une même installation pour réduire successivement la teneur des gaz en  $NO_x$  et  $N_2O$  est une solution industriellement peu satisfaisante. On a donc recherché un catalyseur unique qui opèrerait simultanément la  
30 destruction des  $NO_x$  et du  $N_2O$  par l'ammoniac, et dans les mêmes conditions de fonctionnement, en particulier à température inférieure à 400°C, et qui au surplus ait une stabilité hydrothermique suffisante à 600°C pour résister aux pointes de température auxquelles il peut être soumis dans certaines circonstances de son utilisation. Une catalyse SCR qui en une seule opération permettrait d'abattre en même temps tous les oxydes,  
35 d'azote, le protoxyde comme les oxydes acides, constituerait un progrès technique hautement apprécié. L'idée est donc venue aux inventeurs de rechercher si la bêta-fer ne serait pas le catalyseur idéal pour un tel

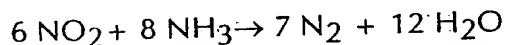
traitement, malgré le préjugé bien ancré selon lequel les catalyseurs SCR ammoniac ont justement tendance à fabriquer du protoxyde d'azote.

On a alors découvert que l'on pouvait détruire à la fois  $N_2O$  et  $NO_x$  dans les gaz qui en contiennent ainsi que de l'oxygène par réduction catalytique sélective par l'ammoniac sur zéolithe bêta contenant du fer (ci-après FeBEA). Les réactions possibles de l'ammoniac et des oxydes d'azotes sont multiples.

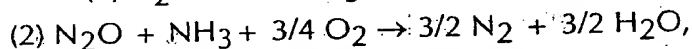
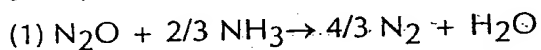
Pour la réaction  $NO/NH_3$ , on a probablement:



Pour  $NO_2/NH_3$ , on aurait :



Pour  $N_2O/NH_3$ , on a détecté par résonance magnétique nucléaire  $^{15}NH_3$  que se déroulaient les deux réactions :



Il s'agit donc d'un système à stoechiométrie complexe; mais on peut avancer que les conditions optimales de fonctionnement de l'invention se trouvent quand l'ammoniac est présent dans un rapport de 0,7 et 1,4 par rapport aux oxydes d'azote. Les conversions du  $N_2O$  et des  $NO_x$  sont alors totales. La fuite d'ammoniac est inexistante, ce qui est conforme à la propriété connue des zéolithes-fer d'être d'excellents catalyseurs d'oxydation de  $NH_3$  en  $N_2$ , pour autant que l'oxygène soit présent en quantité suffisante. Les valeurs 0,7 et 1,4 ne sont toutefois pas des bornes absolues. On a simplement voulu dire que dans des cas limites raisonnables, par exemple un mélange gazeux ne contenant comme oxyde d'azote que du  $NO$ , le rapport  $NH_3$ /oxydes d'azote bien qu'égal à 1 en théorie pour une stoechiométrie idéale de conversion, s'observe souvent avec la valeur 0,7 ; qu'en ce qui concerne la borne supérieure, la réaction la plus gourmande en  $NH_3$  est la réduction du  $NO_2$ , et que pour un mélange qui ne contiendrait que  $NH_3$  et  $NO_2$ , le rapport serait de 8/6. Pour des rapports  $NH_3$ /oxydes d'azote élevés (supérieurs à 1,4), l'élimination des oxydes d'azote reste tout aussi effective et l'ammoniac est également consommé mais en pure perte. Des rapports stoechiométriques supérieurs à 1,4 sont sans intérêt industriel. Dans le cas d'un mélange classique de gaz de sortie d'atelier de production d'acide nitrique, le rapport  $NH_3$  / oxydes d'azote est situé aux alentours de 0,9.

La synthèse de la zéolithe bêta (BEA) a été décrite en 1967 par Wadlinger R.L. et al. (R.L. Wadlinger, G.T. Kerr et E.J. Rosinski, 1967 dans US 3,308,069), et sa structure a été élucidée indépendamment vers 1988 par Newsam J.M. et coll. (Proc. R. Soc. Lond. A, 420, 1588) et Higgins J.B. et coll. (Zeolites, 8, 446, 1988). C'est une zéolithe qui résulte de l'intercroissance de deux polytypes distincts mais intimement liés, l'un de symétrie tétragonale (polytype A), l'autre de symétrie monoclinique

(polytype B), tous deux construits à partir de la même unité tertiaire centrosymétrique et possédant des systèmes tridirectionnels de pores formés de cycles à 12 tétraèdres. Les canaux sont ouverts, (0,64 X 0,76 nm) et (0,55 X 0,55 nm) (voir W.M. Meier et D.H. Olson, Zeolites, 12 (1992) 459-654). La structure correspondante est visualisable sur Internet à <http://www.iza-sciethz.ch/iza-SC/>. C'est avec la faujasite, l'un des systèmes poreux les plus ouverts parmi les zéolithes.

La zéolithe bêta de l'invention est une BEA dont le rapport Si/Al est compris entre 8 et 100, de préférence entre 8 et 20. Elle contient du fer, et sa teneur en fer va de 0,02 % à 8 % (en poids).

- 10 Il importe peu, semble-t-il, que le fer soit apporté par imprégnation ou par échange, le solide résultant montrant une efficacité comparable dans la transformation de  $N_2O$  en  $N_2$ . C'est le fer extérieur aux grains ou présent dans les canaux ou les cages du cristal qui est le fer actif. Le fer qui s'est incorporé dans le réseau lors de la synthèse de la zéolithe est en coordination tétraédrique et ne procure aucune activité catalytique.
- 15 Il est nécessaire qu'il y ait un minimum (0,02 %) de fer non tétraédrique dans le catalyseur pour que s'expriment ses propriétés exploitées dans l'invention. On a borné les teneurs hautes à 8 % de façon quelque peu arbitraire, bien que des teneurs en fer plus élevées ne s'opposent pas au fonctionnement du catalyseur ; elles sont sans véritable intérêt industriel. On préférera des teneurs comprises entre 0,5 et 3 %. Le
- 20 catalyseur de formule  $Fe(79)BEA_e$  de l'exemple 1a) et de la figure 3a avec une teneur en fer de 1,50 % semble réaliser un valable optimum. On réserve plutôt la technique de l'imprégnation aux FeBEA fortement chargées en fer.

- L'échange et l'imprégnation sont des techniques bien connues de l'homme du métier et leur application à la zéolithe bêta ne soulève aucun problème majeur. Pour
- 25 préparer une zéolithe bêta-fer par échange, on introduit le fer, via la solution d'un de ses sels hydrosolubles, soit dans une BEA sous sa forme habituelle, qui est celle d'une BEA partiellement sodique, soit dans une BEA préalablement mise sous forme ammonium par pré-échange par  $NH_4^+$  qu'il est préférable d'effectuer afin d'éliminer les traces de Na et obtenir un catalyseur un peu plus performant en réduction des oxydes d'azote.
- 30 Ces techniques fournissent des zéolithes en poudre.

- Les catalyseurs selon l'invention sont plutôt mis en forme d'agglomérés, une présentation préférée dans la pratique industrielle pour des raisons de minimisation de la perte de charge des gaz à leur traversée du lit de catalyseur. L'agglomération des zéolithes est bien connue de l'homme du métier. On procède par empâtage de la
- 35 poudre de zéolithe avec un liant généralement fluidifié par l'eau, souvent constitué d'une argile à la fois suffisamment plastique pour pouvoir former l'aggloméré en billes à l'assiette, en pastilles par moulage ou en filés à la presse à filer, et durcissable par cuisson pour donner une cohésion et une dureté suffisante à l'aggloméré. Les argiles

utilisées sont des kaolinites, des attapulgites, des bentonites, de l'halloysite ou des mélanges de ces argiles. On peut aussi utiliser des liants siliceux ou alumineux. En particulier l'agglomération avec des aluminés peptisés donne des granulés très résistants, ce mode d'agglomération étant ici possible parce que la BEA n'est pas  
5 dégradée par l'acidité du liant.

Après agglomération, les granulés sont activés thermiquement. On entend par là qu'on les soumet à une cuisson réalisée sous air, à une température d'environ 400°C, dont le rôle est à la fois de durcir le liant, de le déshydrater sans le dégrader hydrothermiquement, et dans le cas des BEA échangées à partir d'une forme  
10 ammonium, d'éliminer une grande partie des ions ammonium et de mettre la zéolithe sous forme H.

On peut également commencer par agglomérer la BEA partiellement sodique, puis la durcir par calcination, et procéder aux échanges sur l'aggloméré. Après séchage, une seconde calcination permet de mettre la BEA / fer sous forme H si la BEA mise en  
15 oeuvre a été prise sous forme ammonium.

Le procédé de traitement des gaz selon l'invention consiste à faire passer les gaz à épurer, dont la plage des concentrations en oxydes d'azotes,  $N_2O$  et  $NO_x$  confondus, s'étend de 100 à 7000 ppmv, et qui contiennent en outre de 1,5 à 5 % d'oxygène et 0,5 à 5 % d'eau, ( $N_2O$  s'étend de 50 à 5000 ppm et  $NO$  de 50 à  
20 2000 ppm), à travers un lit de catalyseur disposé dans un réacteur maintenu à une température comprise entre 200 et 600°C, à des vitesses volumiques horaires (VVH) de 1000 à 50 000  $h^{-1}$ . Le réacteur chargé du lit de catalyseur FeBEA peut être un réacteur à flux axial ou radial. La technologie correspondante ne diffère guère alors de celle du SCR que par remplacement du catalyseur classique par le catalyseur à base de BEA-fer.

25 Le système BEA-fer s'est avéré le meilleur système pour la conversion du protoxyde d'azote, si on le compare à d'autres zéolithes proposées à diverses reprises comme catalyseurs de réduction des oxydes d'azote, comme la mordenite-fer, ou les zéolithes Y-fer.

### 30 EXEMPLES

Dans tous les exemples donnés, le taux d'échange (%) en fer a été défini comme suit : 3 fois la teneur molaire en fer divisée par la teneur molaire en aluminium et multipliée par 100. Dans la suite, une écriture telle que Fe(Z)BEA représentera une FeBEA dont le taux d'échange en fer est de Z %.

35 Exemple 1 : préparation de poudres de FeBEA par échange

La zéolithe BEA utilisée est la poudre CP814E fournie par Zeolyst international (PQ corporation). Son rapport  $SiO_2/Al_2O_3$  est de 25 ; elle contient 0,05 % en poids de

Na<sub>2</sub>O. Sa surface spécifique est de 680 m<sup>2</sup>/g. Cette zéolithe présente les raies de diffraction X caractéristiques d'une zéolithe BEA, telles que rapportées dans l'appendice II du volume 10 de la revue Zeolites (1990) et dans l'article de J.B. Higgins (Zeolites, vol. 8 (1988) 446-452).

#### 5 1a) Préparation de la FeBEA par simple échange

On a préparé les solides FeBEA<sub>e</sub> suivants (l'indice e pour qualifier l'introduction du fer par un processus d'échange)

- Fe(5)BEA<sub>e</sub>,
- Fe(10)BEA<sub>e</sub>,
- 10 Fe(24)BEA<sub>e</sub>,
- Fe(49)BEA<sub>e</sub>,
- Fe(79)BEA<sub>e</sub>,

en mélangeant 2 g de poudre de zéolithe BEA (PQ CP814E) avec 500 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,159 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), en laissant l'ensemble sous agitation pendant 24 h, puis en séparant la phase solide de la phase liquide par centrifugation ; en lavant alors le solide ainsi préparé avec 200 ml d'eau à pH = 5, en le centrifugeant à nouveau, le séchant à 80°C pendant 12 heures sous air, puis le calcinant à 500°C pendant 24 heures. On obtient une poudre qui se révèle avoir la composition d'une Fe(49)BEA<sub>a</sub>.

20 En variant la quantité de solution ferrique, on a obtenu les autres compositions

Fe(5)BEA<sub>e</sub>, Fe(10)BEA<sub>e</sub>, Fe(24)BEA<sub>e</sub>, Fe(79)BEA<sub>e</sub>. Les compositions respectives en sont :

- Fe(5)BEA<sub>e</sub>, avec en poids Si = 36,4 %, Al = 2,67 %; Na = 0,52 %, Fe = 0,11 % ;
- Fe(10)BEA<sub>e</sub>, avec en poids Si = 35 %, Al = 2,64 %; Na = 0,39 %, Fe = 0,19 % ;
- Fe(24)BEA<sub>e</sub>, avec en poids Si = 34,7 %, Al = 2,43 %; Na = 0,57 %, Fe = 0,40 % ;
- 25 Fe(49)BEA<sub>e</sub>, avec en poids Si = 35,45 %, Al = 2,65 %; Na = 0,75 %, Fe = 0,90 % ;
- Fe(79)BEA<sub>e</sub>, avec en poids Si = 34,7 %, Al = 2,75 %; Na = 0,50 %, Fe = 1,50 %.

#### 1b) Préparation de poudre de FeBEA avec pré-échange ammonium

On a mélangé 2 g de BEA (PQ CP814E) avec 200 cm<sup>3</sup> d'une solution 2M de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> et porté l'ensemble à reflux pendant 24 h. La phase solide est ensuite lavée à l'eau permutée et séchée à 80°C pour donner NH<sub>4</sub>-BEA<sub>a</sub> (l'indice a qualifie le double échange ammonium).

On a mélangé 2 g de cette NH<sub>4</sub>-BEA avec 500 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,159 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) et l'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h, après quoi on sépare la phase solide de la phase liquide par centrifugation. Le solide est lavé avec 200 ml d'eau à pH = 5. On centrifuge à nouveau l'ensemble et le solide est d'abord séché à 80°C pendant 12 heures sous air puis calciné à 500°C pendant 24 heures. On obtient une poudre qui se révèle avoir la composition d'une Fe(49)BEA<sub>a</sub> avec en poids Si = 35,6 %, Al = 2,8 %, Na = < 0,05 %, Fe = 1 %.

**Exemple 2 :** préparation de poudre de zéolithes bêta-fer par imprégnation du sel de fer.

On a préparé les solides  $\text{FeBEA}_i$  suivants (l'indice  $i$  pour qualifier l'introduction du fer par un processus d'imprégnation) :

5  $\text{Fe(51)BEA}_i$

$\text{Fe(126)BEA}_i$

$\text{Fe(169)BEA}_i$

$\text{Fe(330)BEA}_i$

par imprégnation de la zéolithe BEA (PQ CP814E) selon le processus opératoire suivant.

10 On imprègne 2 g de BEA avec 20 ml de trois solutions aqueuses de  $\text{Fe(NO}_3)_3$  contenant respectivement 0,130; 0,389; 0,519; 1,038 g de  $\text{Fe(NO}_3)_3$ . Le solide est ensuite séché à 80°C puis calciné sous air à 500°C.

On obtient des poudres qui se révèlent à l'analyse avoir la composition de:

•  $\text{Fe(51)BEA}_i$ , avec en poids Si = 33,0 %, Al = 2,85 %; Na = 0,70 %, Fe = 1,00 %

15 •  $\text{Fe(126)BEA}_i$ , avec en poids Si = 33,5 %, Al = 2,70 %; Na = 0,55 %, Fe = 2,35 %

•  $\text{Fe(169)BEA}_i$ , avec en poids Si = 33,0 %, Al = 2,75 %; Na = 0,50 %, Fe = 3,20 %

•  $\text{Fe(330)BEA}_i$ , avec en poids Si = 32,6 %, Al = 2,60 %; Na = 0,85 %, Fe = 5,25 %.

20 **Exemple 3 :** Réduction du  $\text{N}_2\text{O}$  - Efficacité comparée de diverses zéolithes (Fig. 1)

L'efficacité de la  $\text{Fe(49)BEA}_e$  a été comparée à d'autres zéolithes au fer dont l'introduction du fer a été effectuée par échange selon le processus décrit dans l'exemple 1 sans passer par le pré-échange à l'ammonium (Y-fer, Mordénite-fer, ZSM5-fer). Les exemples qui suivent font référence à des tests catalytiques en température programmée. Les présents profils ont été obtenus dans des conditions variables, mais dont les points communs sont exprimés ici :

- évolution en température de 25 à 550 °C, à raison de 5°C par minute, ou test en palier de température descendante de 550 à 25°C, avec des paliers de 1 heure tous les 10°C.

30 - la détection et l'analyse des gaz effluents sont effectuées à l'aide d'un analyseur de gaz de type spectromètre de masse quadrupolaire (QMS 200 de Balzers) ;

- la prise d'essai de catalyseur (75 mg) est d'abord activée à 550°C pendant une heure après montée en température à raison de 10°C par minute dans l'air (débit 30 cm<sup>3</sup>. min<sup>-1</sup>) ;

35 - le mélange gazeux à épurer est constitué de 3 % de  $\text{O}_2$ , 0-2000 ppmv de  $\text{N}_2\text{O}$ , 0-4000 ppmv de  $\text{NH}_3$ , 0-1000 ppmv de NO, 0-3 % de  $\text{H}_2\text{O}$ , dans l'hélium dont le débit varie pour correspondre à des VVH variant de 10000 h<sup>-1</sup> à 35000 h<sup>-1</sup>.



Une conversion de 50 % est atteinte dès 365°C pour la FeBEA tandis que des températures de 430°C, 430°C et 500°C sont nécessaires pour les zéolithes Fe-ZSM5, Fe-MOR et Fe-Y respectivement. Cette figure montre que le profil de conversion de N<sub>2</sub>O de la FeBEA est décalé entre 50°C et 140°C vers les basses températures, selon la conversion, par rapport aux autres zéolithes au fer. Ce résultat confirme que la zéolithe bêta au fer est la plus active en élimination de N<sub>2</sub>O en présence d'ammoniac.

**Exemple 4** : Influence de la teneur en ammoniac sur la réduction du N<sub>2</sub>O (Fig. 2a)

L'effet de la concentration en ammoniac a été réalisé en présence de Fe(49)BEA<sub>e</sub> en réduction en température programmée de N<sub>2</sub>O dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N<sub>2</sub>O, 1333 à 3500 ppmv NH<sub>3</sub>, 3 % O<sub>2</sub> et une vitesse volumique horaire de 35000 h<sup>-1</sup>.

En absence d'ammoniac, la zéolithe bêta au fer est peu active en élimination de N<sub>2</sub>O. Un rapport en NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O=0,9 (1800 ppm NH<sub>3</sub>, 2000 ppm N<sub>2</sub>O) semble nécessaire pour atteindre des conversions satisfaisantes (>80 %). Une trop forte concentration en ammoniac (ex. 3500 ppm, NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O=1,75) rend moins efficace l'activité réductrice de la zéolithe bêta au fer

**Exemple 4 bis** : Influence de la teneur en ammoniac sur la réduction simultanée de N<sub>2</sub>O et NO (Fig. 2b)

L'effet de la concentration en ammoniac a été réalisé en présence de Fe(49)BEA<sub>e</sub> en réduction en température programmée d'un mélange N<sub>2</sub>O, NO dans les conditions suivantes : 2000 ppmv N<sub>2</sub>O, 500 ppmv NO, 1333 à 3500 ppmv NH<sub>3</sub>, 3 % O<sub>2</sub> et une vitesse volumique horaire de 35000 h<sup>-1</sup>.

On lit sur la figure 2b1 l'évolution de la teneur en N<sub>2</sub>O et sur la figure 2b2 celle de la teneur en NO. En ce qui concerne la conversion de N<sub>2</sub>O, on note comme dans le cas de N<sub>2</sub>O seul, qu'un rapport NH<sub>3</sub>/oxydes d'azote (N<sub>2</sub>O + NO)=0,8 (2000 ppmv NH<sub>3</sub>, 2000 ppmv N<sub>2</sub>O, 500 ppmv NO) est nécessaire pour atteindre des conversions satisfaisantes (>80 %). On peut aussi noter que dans des conditions de stoechiométrie inférieure (NH<sub>3</sub>/oxydes d'azote <0,8), l'ammoniac permet de consommer préférentiellement le NO, le N<sub>2</sub>O n'étant plus alors détruit que dans les proportions d'ammoniac restant. En ce qui concerne la conversion de NO, un trop fort excès de NH<sub>3</sub> (NH<sub>3</sub>/NO=8, 4000 ppmv de NH<sub>3</sub>, 500 ppmv de NO) diminue fortement l'efficacité à réduire NO, mais tout l'excès de NH<sub>3</sub> introduit est transformé en N<sub>2</sub>.

**Exemple 5** : influence de la teneur en fer de la bêta-fer

L'effet de la teneur en fer de la zéolithe bêta a été analysé par réduction en température programmée de  $N_2O$  (Fig. 3a), de  $NO$  (Fig. 3b) et d'un mélange  $N_2O/NO$  (Fig. 3c) dans les conditions suivantes : 2000 ppmv  $N_2O$ , 2000 ppmv  $NH_3$ , 3 %  $O_2$ ; 2000 ppmv  $N_2O$ , 2000 ppmv  $NH_3$ , 3 %  $O_2$ ; 1500 ppmv  $N_2O$ , 1000 ppmv  $NO$ , 2000 ppmv  $NH_3$ , 3 %  $O_2$ , 2 %  $H_2O$ ; et une vitesse volumique horaire de 35000  $h^{-1}$ .

On observe qu'un taux d'échange compris entre 25 et 79 % permet d'obtenir la meilleure activité à plus basse température.

10 **Exemple 6** : influence de la méthode d'introduction du fer (Fig. 4)

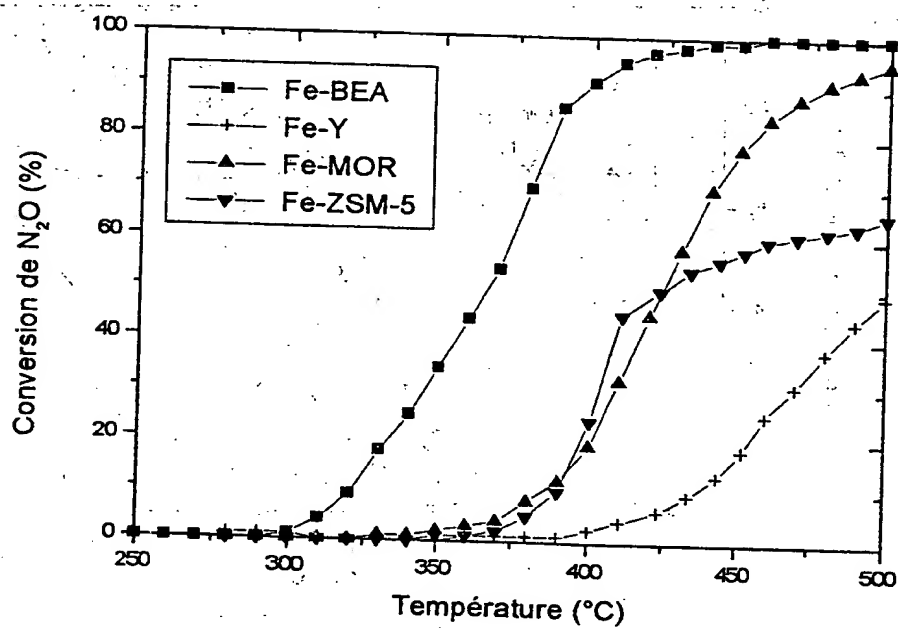
La nature du mode d'introduction du fer dans la zéolithe Bêta a été examinée en réduction en température programmée de  $N_2O$  dans les conditions suivantes : 2000 ppmv  $N_2O$ , 2000 ppmv  $NH_3$ , 3 %  $O_2$  et une vitesse volumique horaire de 10000  $h^{-1}$ .

15 Quelle que soit la technique d'introduction du fer, on obtient des FeBEA à efficacité comparable dans la transformation de  $N_2O$  en  $N_2$ .

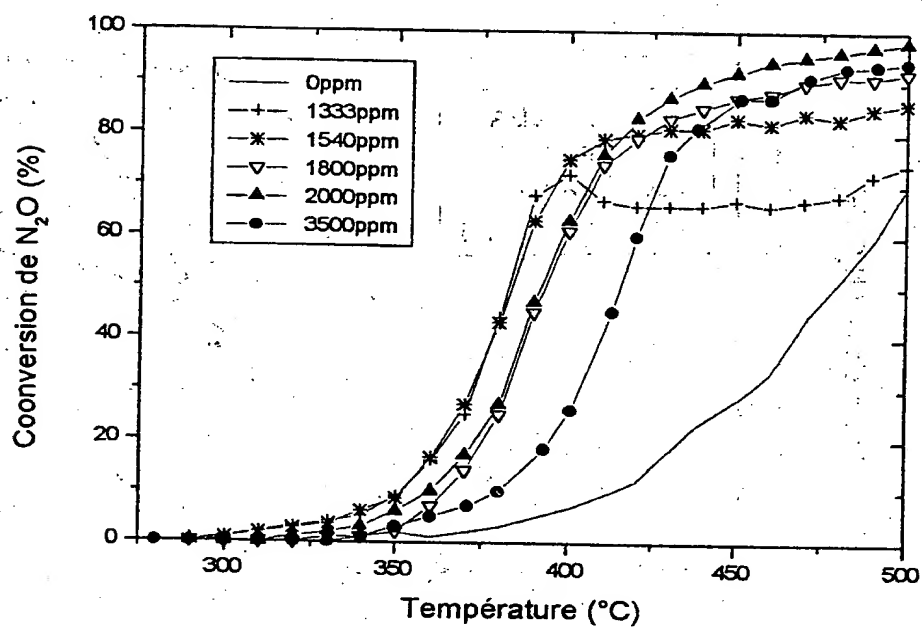
**REVENDICATIONS**

1. Procédé pour abattre simultanément par réduction par l'ammoniac les oxydes nitriques ( $\text{NO}_x$ ) et le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) dans des gaz qui en contiennent de 100 à 7000 ppmv, en même temps que de l'oxygène et de l'eau qui consiste
- à amener la teneur en ammoniac de ces gaz à des valeurs  $0,7 < X < 1,4$  ( $X$  = ammoniac / oxydes d'azote, rapports volumiques),
  - à faire circuler ces gaz à des températures comprises entre 200 et 600°C, sur un catalyseur comprenant une zéolithe bêta-fer.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le zéolithe bêta-fer est sous forme d'un granulé zéolithe bêta-fer et un liant d'agglomération.
3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe bêta-fer est une zéolithe bêta de rapport molaire Si/Al compris entre 8 et 100, de préférence entre 8 et 20, chargée en fer par imprégnation ou échange, dont la teneur en poids en fer est comprise entre 0,02 et 8 %, de préférence 0,5-3 %.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les gaz à épurer circulent sur le catalyseur bêta-fer à des vitesses volumiques horaires (VVH) de 1000 à 50 000  $\text{h}^{-1}$ .
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la teneur en volume d'oxygène est comprise entre 1,5 et 5 % et la teneur en volume d'eau entre 0,5 et 5 %.
6. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les gaz à épurer sont des gaz de queue d'ateliers de production d'acide nitrique.

5 **Fig. 1** : Effet du support pour l'élimination catalytique de  $N_2O$   
 $\dot{V}VH = 35000 \text{ h}^{-1}$  ; 3 %  $O_2$ , 2000 ppm  $N_2O$ , 2000 ppm  $NH_3$ ; montée de température  
(5°C/min)



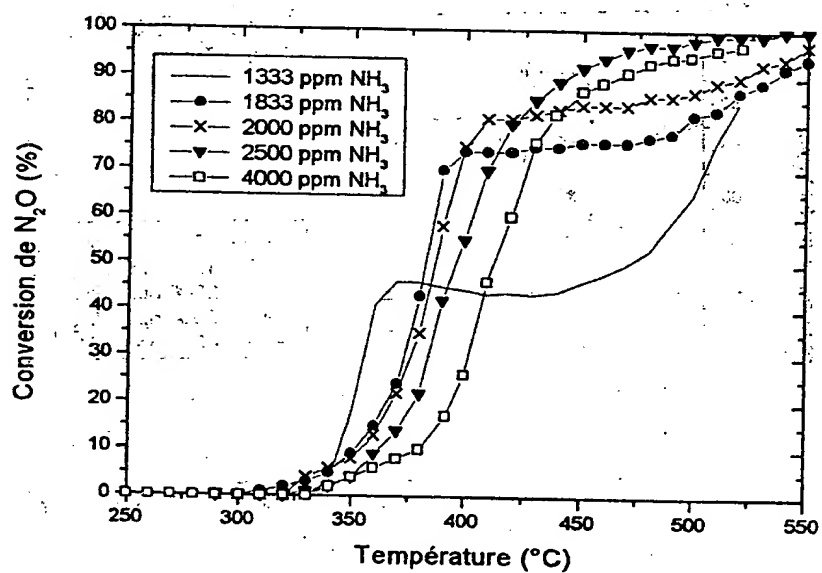
**Fig. 2a :** Influence de la présence de  $\text{NH}_3$  sur l'élimination catalytique de  $\text{N}_2\text{O}$  en présence de 3 %  $\text{O}_2$ ;  $\text{VVH} = 35000 \cdot \text{h}^{-1}$ , 3 %  $\text{O}_2$ , 2000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , He.



**Figure 2b1** : Influence de la teneur en  $\text{NH}_3$  sur la SCR de  $\text{N}_2\text{O} + \text{NO}$  : Effet sur la conversion de  $\text{N}_2\text{O}$  ;  $\text{VVH} = 35000 \text{ h}^{-1}$  ; 3 %  $\text{O}_2$ , 2000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 500 ppm  $\text{NO}$ , x ppm

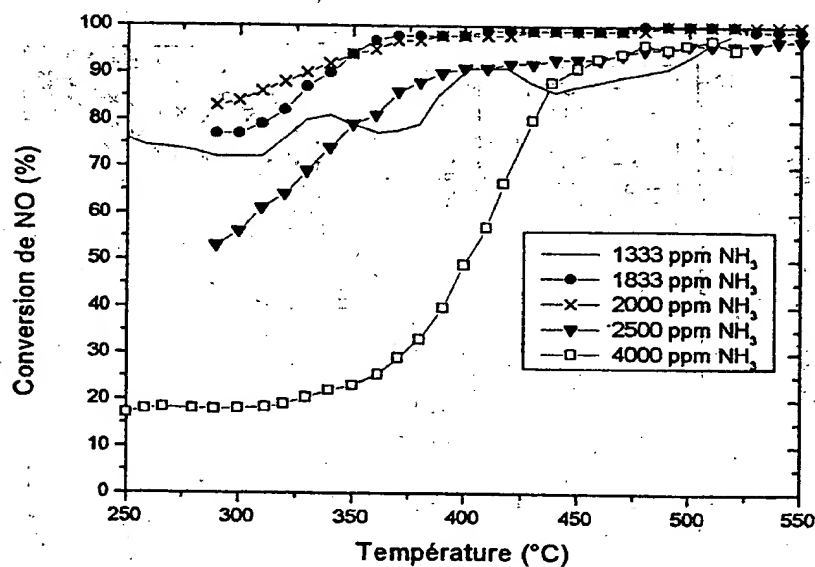
$\text{NH}_3$ ,  $\text{He}$ .

Catalyseur :  $\text{Fe}(49)\text{BEA}_e$  ; montée de température ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )



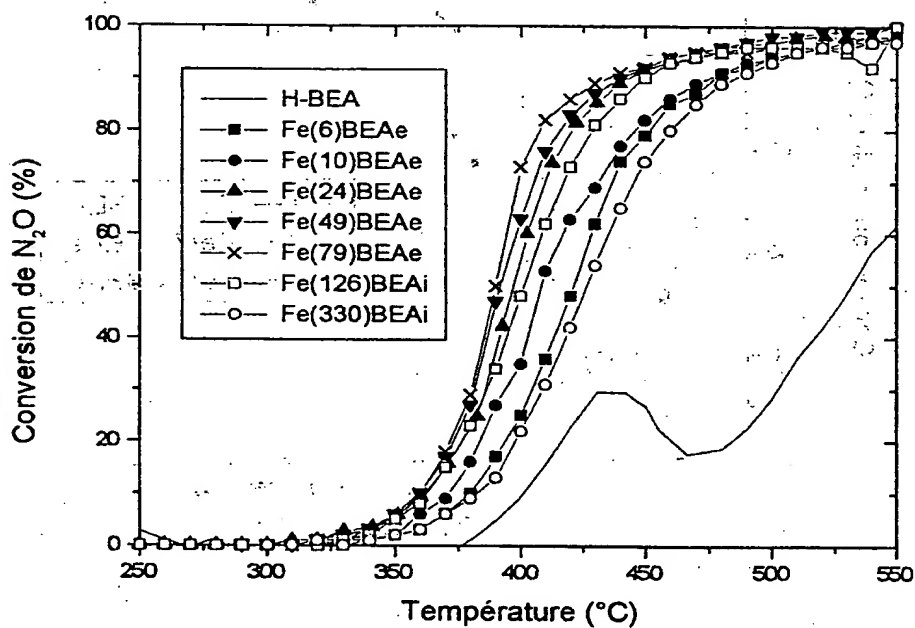
**Figure 2b2 :** Influence de la teneur en  $\text{NH}_3$  sur la SCR de  $\text{N}_2\text{O} + \text{NO}$  : Effet sur la conversion de NO

VVH =  $35000 \text{ h}^{-1}$ ; 3 %  $\text{O}_2$ ; 2000 ppm  $\text{N}_2\text{O}$ , 500 ppm NO, x ppm  $\text{NH}_3$ , He  
Catalyseur : Fe(49)BEA<sub>g</sub>; montée de température (5 °C/min)



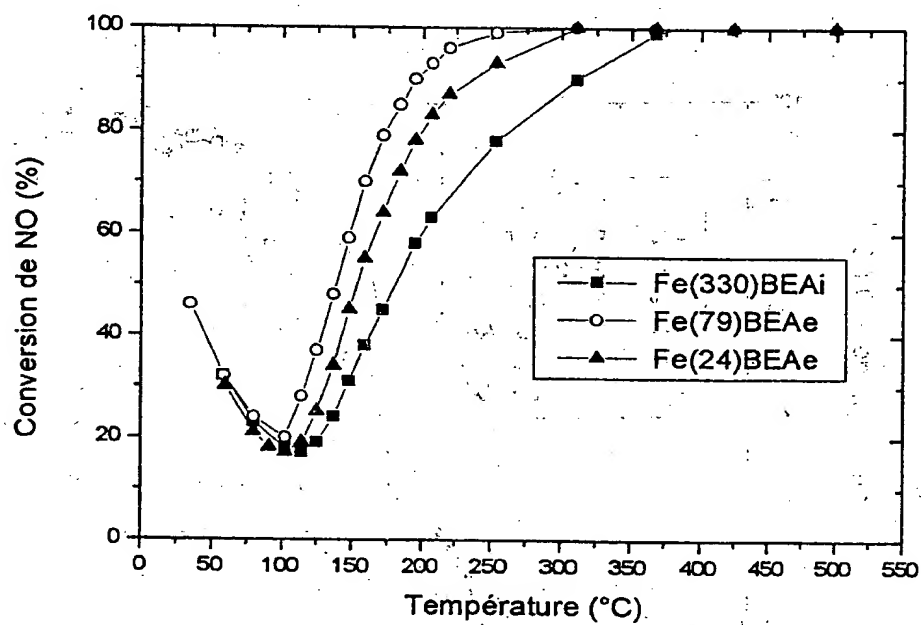
5/8

**Fig. 3a : SCR de  $N_2O$  par  $NH_3$  (2000 ppm / 2000 ppm) en présence de 3 %  $O_2$   
VVH =  $35000 \text{ h}^{-1}$ , catalyseur Fe,H-BEA à différents taux d'échange en fer.**

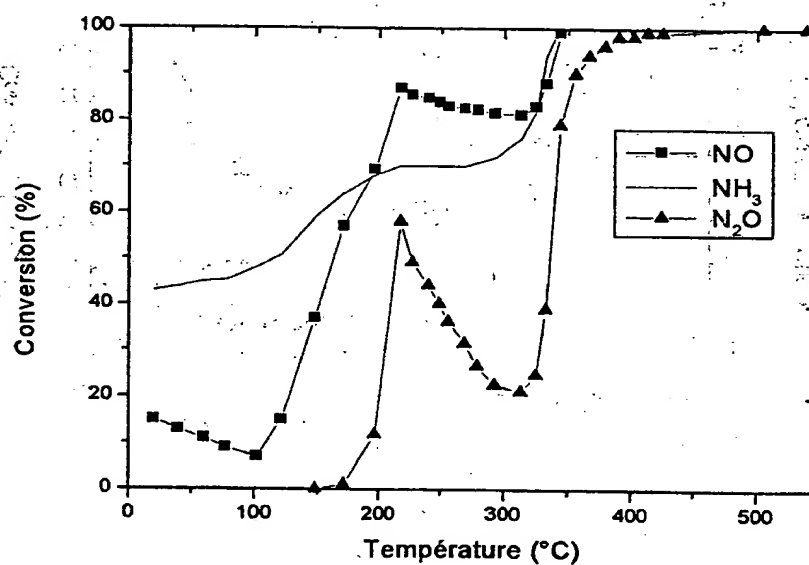




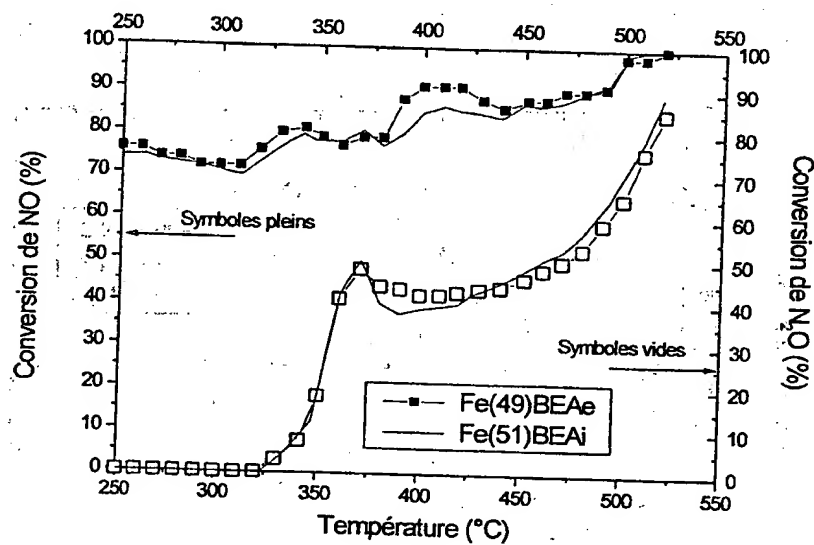
**Fig. 3b** : Influence de la teneur en fer sur l'élimination catalytique de NO par NH<sub>3</sub>  
VVH = 10000 h<sup>-1</sup>, 3 % O<sub>2</sub>, 2000 ppm NO, 2000 ppm NH<sub>3</sub>, He ; palier de température  
5 descendante (1 heure tous les 10 °C); Catalyseur : FeBEA à différents taux d'échange.



**Figure 3c : Elimination simultanée de NO et N<sub>2</sub>O sur FeBEA**  
VVH = 10000 h<sup>-1</sup>, 3 % O<sub>2</sub>, 13500 ppm H<sub>2</sub>O, 1500 ppm NO, 1000 ppm N<sub>2</sub>O, 2500 ppm NH<sub>3</sub>, palier 1 heure tous les 10°C.



**Fig 4 :** Influence de la méthode de préparation sur la SCR de  $N_2O + NO$   
VVH =  $35000 \text{ h}^{-1}$ ; 3 %  $O_2$ ; 2000 ppm  $N_2O$ , 500 ppm NO, 1333 ppm  $NH_3$ ,  
palier 1h /  $10^\circ C$   
Catalyseur : Fe(49)BEA<sub>e</sub> préparé par échange et Fe(51)BEA<sub>i</sub> préparé par imprégnation



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 393 917 A (ENGELHARD CORP.) 24 October 1990 (1990-10-24) cited in the application claims 1-3, 6; examples 4, 5	1-3
Y	GB 2 162 830 A (BABCOCK-HITACHI) 12 February 1986 (1986-02-12) claims 1-4	1-3
A	US 5 516 497 A (B.K. SPERONELLO ET AL.) 14 May 1996 (1996-05-14) the whole document	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 134, 8 June 1985 (1985-06-08) & JP 60 022922 A (BABCOCK HITACHI KK), 5 February 1985 (1985-02-05) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 April 2000

Date of mailing of the international search report

07/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00367

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 393917 A	24-10-1990	US 4961917 A	09-10-1990
		AT 125726 T	15-08-1995
		CA 2012035 A,C	20-10-1990
		DE 69021249 D	07-09-1995
		DE 69021249 T	14-03-1996
		DK 393917 T	27-12-1995
		ES 2075152 T	01-10-1995
		GR 3017625 T	31-01-1996
		JP 2293021 A	04-12-1990
		JP 2904862 B	14-06-1999
GB 2162830 A	12-02-1986	NONE	
US 5516497 A	14-05-1996	US 5024981 A	18-06-1991
		AT 125461 T	15-08-1995
		CA 2012039 A,C	20-10-1990
		DE 69021115 D	31-08-1995
		DE 69021115 T	14-03-1996
		DK 393905 T	11-12-1995
		EP 0393905 A	24-10-1990
		ES 2075151 T	01-10-1995
		GR 3017607 T	31-01-1996
		JP 2293022 A	04-12-1990
JP 60022922 A	05-02-1985	JP 1735480 C	17-02-1993
		JP 4017083 B	25-03-1992

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No

PCT/FR 00/00367

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 B01D53/86

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 393 917 A (ENGELHARD CORP.) 24 octobre 1990 (1990-10-24) cité dans la demande revendications 1-3, 6; exemples 4, 5	1-3
Y	GB 2 162 830 A (BABCOCK-HITACHI) 12 février 1986 (1986-02-12) revendications 1-4	1-3
A	US 5 516 497 A (B.K.SPERONELLO ET AL.) 14 mai 1996 (1996-05-14) le document en entier	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 134, 8 juin 1985 (1985-06-08) & JP 60 022922 A (BABCOCK HITACHI KK), 5 février 1985 (1985-02-05) abrégé	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertram, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

nde Internationale No

PCT/FR 00/00367

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 393917	A	24-10-1990	US 4961917 A	09-10-1990
			AT 125726 T	15-08-1995
			CA 2012035 A,C	20-10-1990
			DE 69021249 D	07-09-1995
			DE 69021249 T	14-03-1996
			DK 393917 T	27-12-1995
			ES 2075152 T	01-10-1995
			GR 3017625 T	31-01-1996
			JP 2293021 A	04-12-1990
			JP 2904862 B	14-06-1999
GB 2162830	A	12-02-1986	AUCUN	
US 5516497	A	14-05-1996	US 5024981 A	18-06-1991
			AT 125461 T	15-08-1995
			CA 2012039 A,C	20-10-1990
			DE 69021115 D	31-08-1995
			DE 69021115 T	14-03-1996
			DK 393905 T	11-12-1995
			EP 0393905 A	24-10-1990
			ES 2075151 T	01-10-1995
			GR 3017607 T	31-01-1996
			JP 2293022 A	04-12-1990
JP 60022922	A	05-02-1985	JP 1735480 C	17-02-1993
			JP 4017083 B	25-03-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)